

**LIGHT EMITTING DIODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

Patent Number: JP2002324920  
Publication date: 2002-11-08  
Inventor(s): OUCHI KATSUYA; TSUMURA MANABU; SAKAMOTO HARUMI; FUJITA MASAYUKI; KURAMOTO MASAFUMI; MIKI MICHIIHIDE  
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;; NICHIA CHEM IND LTD  
Requested Patent: JP2002324920  
Application Number: JP20020043903 20020220  
Priority Number (s):  
IPC Classification: H01L33/00; C08L63/00; C08L83/05; H01L23/28  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light emitting diode whose durability is high and to provide a method of manufacturing the light emitting diode.

**SOLUTION:** The light emitting diode is formed in such a way that a light emitting element is covered with a hardening composition wherein (A) an organic compound in which at least two carbon-carbon double bonds reactive with an SiH group are contained in one molecule, (B) a silicon compound in which at least two SiH groups are contained in one molecule, (C) a hydrosilylated catalyst, (D) an epoxy resin and (E) a hardener for the epoxy resin are contained as essential ingredients.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-324920

(P2002-324920A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 M 1 0 9
83/05		83/05	5 F 0 4 1
H 0 1 L 23/28		H 0 1 L 23/28	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-43903 (P2002-43903)  
(22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-48547 (P2001-48547)  
(32) 優先日 平成13年2月23日 (2001.2.23)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941  
鋳源化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
(74) 上記1名の代理人 100086586  
弁理士 安富 康男 (外1名)  
(71) 出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(74) 上記1名の代理人 100086586  
弁理士 安富 康男  
(72) 発明者 大内 克哉  
大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-505

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い耐久性を有する発光ダイオードおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) エポキシ樹脂、及び(E) エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子を被覆して発光ダイオードとすること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) エポキシ樹脂、及び(E) エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオード。

【請求項2】 (E) 成分が非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤である、請求項1に記載の発光ダイオード。

【請求項3】 前記硬化性組成物が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下の硬化性組成物である請求項1あるいは2に記載の発光ダイオード。

【請求項4】 (A) 成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項5】 (B) 成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項6】 (D) 成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さないエポキシ樹脂である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項7】 (E) 成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さないエポキシ樹脂用硬化剤である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項8】 発光素子の主発光ピーク波長が550nm以下である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項9】 前記発光素子は、珪素を含有する無機化合物層を表面に有し、前記無機化合物層に接して前記硬化性組成物が設けられていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項10】 前記無機化合物層は、前記発光素子から発光される光の少なくとも一部を吸収して他の蛍光を発光することが可能な蛍光物質を含有することを特徴とする請求項9に記載の発光ダイオード。

【請求項11】 前記発光素子は、側壁を有する基板上に載置されており、前記硬化性組成物は、前記発光素子表面及び前記側壁内面に接して設けられていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項12】 (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有

機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) エポキシ樹脂、及び(E) エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子を被覆することによる、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の発光ダイオードを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高い耐久性を有する発光ダイオードおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、発光ダイオードの発光素子の被覆材(封止材あるいはモールド材)としては酸無水物系硬化剤を用いる透明エポキシ樹脂が広く用いられてきた。かかる透明エポキシ樹脂は、接着性が高く力学的な耐久性は有しているものの、樹脂の吸水率が高いために耐湿耐久性が低い、あるいは、特に低波長の光に対する光線透過性が低いために耐光耐久性が低い、あるいは光劣化により着色するという欠点を有していた。この点を改善するためにエポキシ樹脂系での改良が提案されている(特開2000-196151号公報、特開平11-274571号公報)。一方、耐光耐久性が高い被覆材として、シリコン樹脂が使用されているが、一般に軟質であり表面タック性を有しているため、実装する際に発光面に異物が付着したり実装用器具により発光面が損傷を受けるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、接着性が高く、高い耐光耐久性を有し、かつ、実装する際に発光面に異物が付着したり実装用器具により発光面が損傷を受けるという問題が生じない発光ダイオードおよびその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有する有機化合物と、SiH基を含有する化合物と、ヒドロシリル化触媒と、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子を被覆することにより、上記課題が解決できることを見出し本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) エポキシ樹脂、及び(E) エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオード(請求項1)であり、(E) 成分が非アミン系エポキシ樹脂

用硬化剤である、請求項1に記載の発光ダイオード（請求項2）であり、前記硬化性組成物が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下の硬化性組成物である請求項1あるいは2に記載の発光ダイオード（請求項3）であり、（A）成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項4）であり、（B）成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項5）であり、（D）成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さないエポキシ樹脂である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項6）であり、（E）成分が、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さないエポキシ樹脂用硬化剤である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項7）であり、発光素子の主発光ピーク波長が550nm以下である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項8）であり、前記発光素子は、珪素を含有する無機化合物層を表面に有し、前記無機化合物層に接して前記硬化性組成物が設けられていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項9）であり、前記無機化合物層は、前記発光素子から発光される光の少なくとも一部を吸収して他の蛍光を発光することが可能な蛍光物質を含有することを特徴とする請求項9に記載の発光ダイオード（請求項10）であり、前記発光素子は、側壁を有する基板上に載置されており、前記硬化性組成物は、前記発光素子表面及び前記側壁内面に接して設けられていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項11）であり、（A）SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、（B）1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、（C）ヒドロシリル化触媒、（D）エポキシ樹脂、（E）エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子を被覆することによる、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の発光ダイオードを製造する方法（請求項12）である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0008】（A）成分はSiH基と反応性を有する炭

素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であれば特に限定されない。有機化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックポリマーやポリシロキサン-有機グラフトポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることが好ましい。シロキサン単位を含むもの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

【0009】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0010】（A）成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類できる。

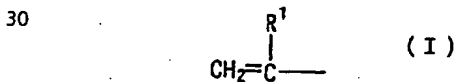
【0011】有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0012】また有機単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0013】（A）成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式（I）

【0014】

【化1】



【0015】（式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0016】

【化2】

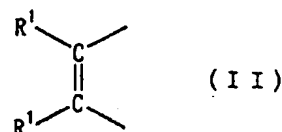


【0017】で示される基が特に好ましい。

【0018】（A）成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式（II）

【0019】

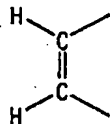
【化3】



【0020】(式中R'は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0021】

【化4】

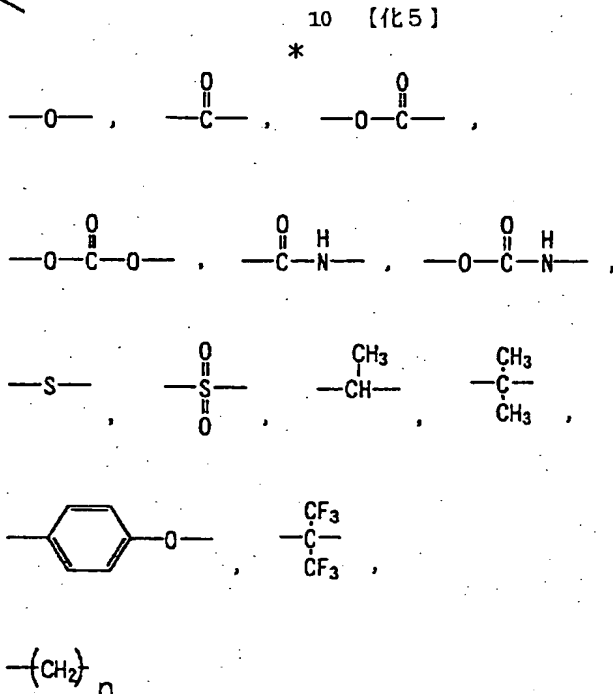


\*【0022】で示される脂環式の基が特に好ましい。

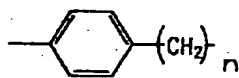
【0023】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(A)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0024】

【化5】



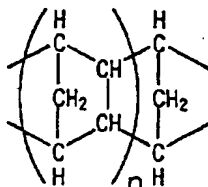
(nは1~10の数を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

【0025】

【化6】



(nは0~4の数を表す。)

【0026】が挙げられる。また、これらの2価以上の

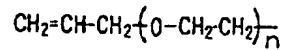
40 置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

【0027】以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメ

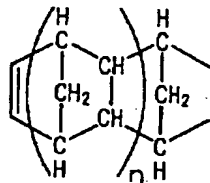
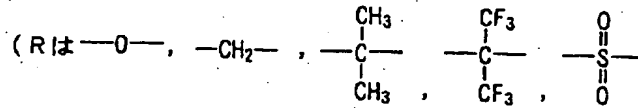
チル) プロピル基、  
【0028】

\*【化7】

\*



(nは5 ≥ n ≥ 2を満足する数を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

【0029】が挙げられる。

【0030】(A)成分の具体的な例としては、ジアリ  
ルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレン  
グリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールブ  
ロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリア  
リルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラアリロキシエタ  
ン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシア  
ヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1, 2, 4-  
トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純度

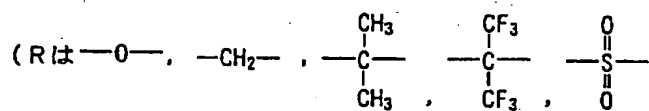
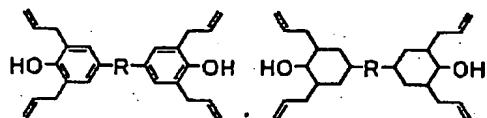
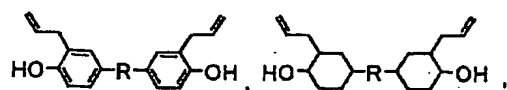
50~100%のもの、好ましくは純度80~100%  
のもの)、ジビニルピフェニル、1, 3-ジイソプロベ  
ニルベンゼン、1, 4-ジイソプロベニルベンゼン、お  
よびそれらのオリゴマー、1, 2-ポリブタジエン

(1, 2比率10~100%のもの、好ましくは1, 2  
比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールの  
アリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

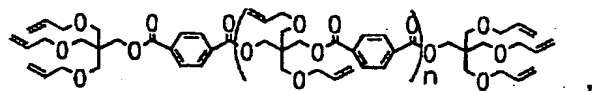
【0031】

【化8】

10

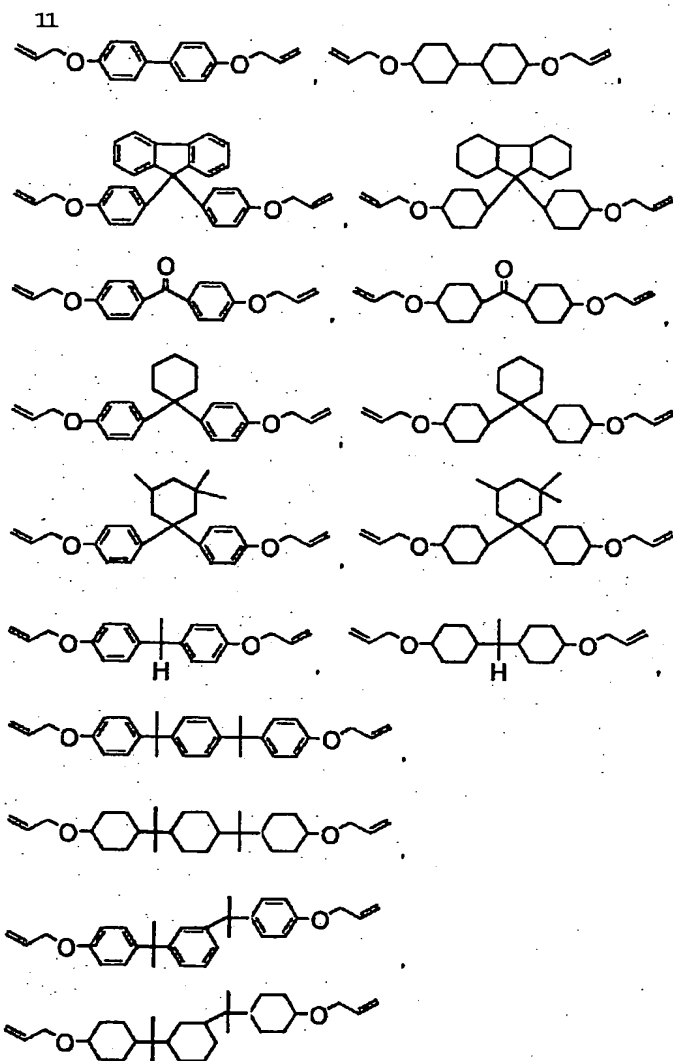


から選ばれる 2 価の基を表す。)


$$(n \div 1)$$

【 0 0 3 2 】

【化9】



【0033】の他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

【0034】(A)成分としては、上記のように骨格部分と炭素-炭素二重結合とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロ

オクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

【0035】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好まし

く、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。

【0036】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0037】(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、炭素-炭素二重結合とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。



【0038】また、(A)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0039】また複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0040】得られる硬化物の着色性および光学特性から、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンのジアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

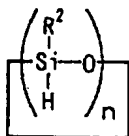
【0041】次に、(B)成分であるSiH基を有する化合物について説明する。

【0042】本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。

【0043】これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(III)

【0044】

【化10】



(III)

【0045】(式中、 $R^2$ は炭素数1～6の有機基を表し、 $n$ は3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(III)で表さ

れる化合物中の置換基 $R^2$ は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

【0046】また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンと、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(F)成分と称する)との反応物も好ましい。この場合、反応物の(A)成分との相溶性をさらに高めるために、反応物から未反応のシロキサン類等を脱揮等により除去したものをを用いることもできる。

【0047】(F)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物であって、前記(A)成分と同じ説明のものも使用できる。(F)成分の有機化合物は、(A)成分の有機化合物と同じであってもよく、異なってもよい。また単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。(B)成分の(A)成分に対する相溶性を高くしたい場合には、(F)成分は(A)成分と同一のものが好ましい。

【0048】(F)成分の有機化合物と反応させる鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンとしては、工業的入手性および反応させる場合の反応性が良好であるという観点からは、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【0049】(B)成分としても(A)成分と同様に、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0050】また複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(B)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0051】光学特性が良好であるという観点からより好ましい(B)成分としては、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、1,3,

5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートとの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの反応物が挙げられ、特に好ましい(B)成分としては、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートとの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンと1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの反応物等が挙げられる。

【0052】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比が、 $2.0 \geq Y/X \geq 0.9$ であることが好ましく、 $1.8 \geq Y/X \geq 1.0$ がより好ましい。 $2.0 < Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、充分な強度が得られない場合があり、 $Y/X < 0.9$ の場合は炭素-炭素二重結合が過剰となり着色の原因となり得る。

【0053】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ )、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_2$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_2$ )、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ )、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n, mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0054】また、白金化合物以外の触媒の例として

は、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0055】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0056】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0057】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレエート等の1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブテン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。

【0058】さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパルギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフィン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジキミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸tert-ブチル等が例示される。

【0059】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレエート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブテンが好ましい。

【0060】硬化遅延剤の添加量は、使用するヒドロシ

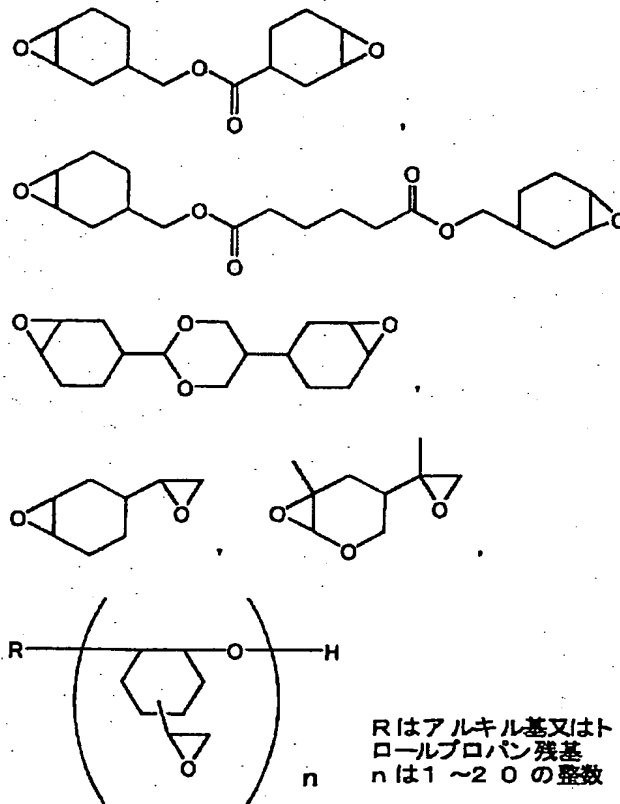
リル化触媒1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^3$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~50モルの範囲である。

【0061】次に(D)成分であるエポキシ樹脂について説明する。

【0062】本発明に用いる(D)成分であるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の臭素化エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールAプロピレ

10 【0063】

【化11】



Rはアルキル基又はトリメチロールプロパン残基  
nは1~20の整数

【0064】等の脂環式系エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート；モノアリルジグリシジルイソシアヌレート；ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート；ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル類；ヒダントイン型エポキシ樹脂；石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物などが例示できるが、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用しうる。

【0065】また、(D)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あ

るいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。

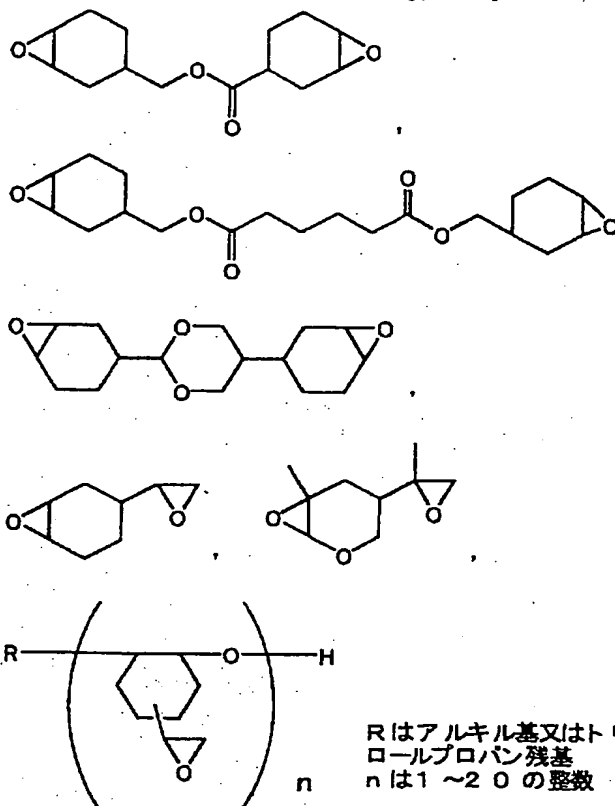
【0066】また複屈折率が低い、光弾性係数が低いなどのように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(D)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0067】着色性と光学特性の観点から好ましいものとしては、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールジ

50

グリシジルエーテル等の非脂環式グリシジルエーテル型 \*【0068】

エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、\* 【化12】

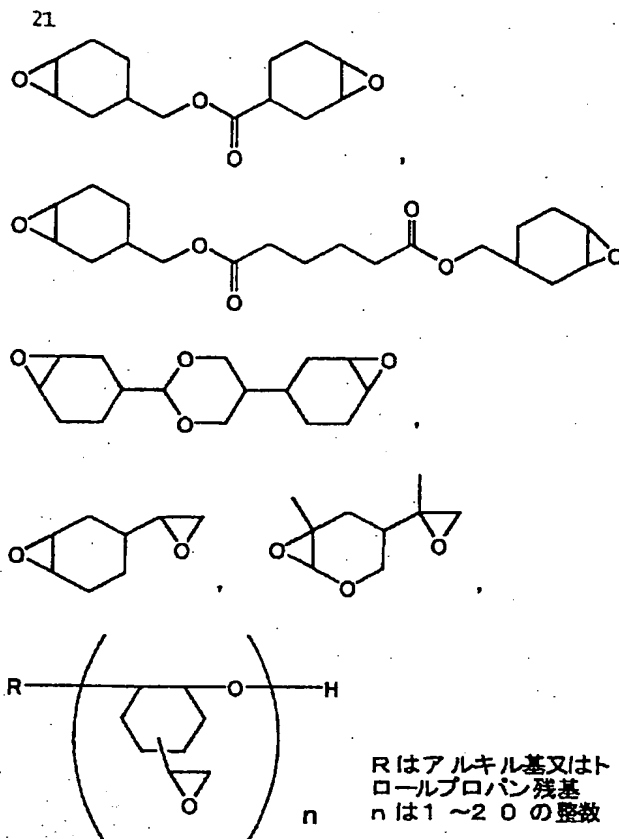


【0069】等の脂環式系エポキシ樹脂；トリグリシジ  
ルイソシアヌレート；モノアリルジグリシジルイソシア  
ヌレート；ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートが 30  
例示できる。

【0070】中でも反応性の点から水添ビスフェノール  
A型エポキシ樹脂；

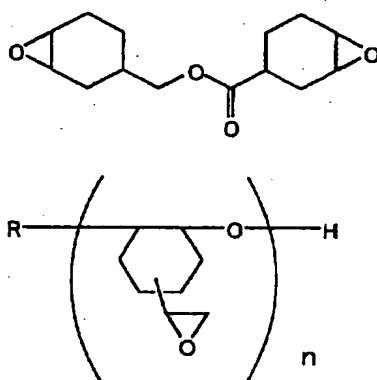
【0071】

【化13】



【0072】等の脂環式系エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート；モノアリルジグリシジルイソシアヌレート；ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートが更に好ましい。

\* 【0073】最も好ましくは、  
【0074】  
【化14】



【0075】トリグリシジルイソシアヌレートである。  
【0076】次に (E) 成分であるエポキシ樹脂用硬化剤について説明する。

【0077】エポキシ樹脂用硬化剤については、特に限定なく従来公知のものが使用できるが、ヒドロシリル化反応を阻害せず硬化性が良好となりやすいという観点から、非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤が好ましい。例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチル

ピペラジン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類；3級アミン塩などのアミン系エポキシ樹脂用硬化剤を用いると、本発明の (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分のヒドロシリル化反応による硬化を阻害する可能性がある。

【0078】非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤として

は、3フッ化ホウ素酸化合物；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物などのごとき無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムtert-ブチレート、アルミニウムトリリス（エチルアセトアセテート）、トリリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリリスエチルアセトアセテートアルミニウム、トリリス（n-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリリス（iso-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、トリリスサリチルアルデヒドアルミニウム、トリリス（2-エトキシカルボニルフェノレート）アルミニウム、トリリス（アセチルアセトナト）アルミニウムなどのごときアルミニウム錯体；上記アルミニウム錯体と、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシランなどのアルコキシシランとの混合物であるアルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物；上記アルミニウム錯体と、ジフェニルジシラノール、ジフェニルメチルシラノール、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノールなどのごとき有機シラノールとの混合物であるアルミニウム錯体／有機シラノール混合物；テトラメチルジルコネート、テトラエチルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラtert-ブチルジルコネート、テトラキス（オキザリックアシド）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトン）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（サリチルアルデヒド）ジルコニウムなどのごときジルコニウム錯体；等の化合物を例示することができる。

【0079】これらの非アミン系エポキシ樹脂用硬化剤の中では、透明性と黄変抑制の点からヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の無水カルボン酸類；アルミニウム錯体／アルコキシシラン混合物；アルミニウム錯体／有機シラノール混合物が好ましく、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸がより好ましい。また、

(E)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフ

ェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。

【0080】(E)成分であるエポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂および該硬化剤の種類により異なるが、(D)成分100部（重量部、以下同様）に対し、目的に応じて(E)成分を1～150部の範囲、好ましくは80～130部の範囲で使用すればよい。また、本発明における〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕／〔(D)成分+(E)成分〕の割合（重量比）については、使用目的に応じて使い分けられ、特に制限はないが、例えば〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕に各種基材との接着性を付与するためには、〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕／〔(D)成分+(E)成分〕の割合は100/0.1～100/100（重量比）が好ましく、100/1～100/50（重量比）がより好ましく、100/5～100/25（重量比）がさらに好ましい。〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕／〔(D)成分+(E)成分〕の割合は100/0.1より低いと接着性が不十分であり、100/100より大きいと〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕の硬化物としての性能が維持できなくなる。

【0081】また、〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕を〔(D)成分+(E)成分〕の改質剤として用いる場合は、〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕／〔(D)成分+(E)成分〕の割合は1/100～100/100（重量比）が好ましく、5/100～80/100（重量比）がより好ましく、10/100～50/100（重量比）がさらに好ましい。〔(A)成分+(B)成分+(C)成分〕／〔(D)成分+(E)成分〕の割合は1/100より低いと吸水性の改善が不十分であり、100/100より大きいと〔(D)成分+(E)成分〕の硬化物としての特徴が維持できなくなる。

【0082】本発明の組成物は着色、特に黄変抑制のため、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下であることが好ましく、より好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくはこれらのフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないことである。

【0083】本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものがさらに好ましく、150℃以上となるもの

のが特に好ましい。

【0084】本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウム等を挙げることができる。

【0085】フィラーを添加する方法としては、例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

【0086】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。

【0087】本発明の組成物をそのままフィルム等に成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる(A)成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0088】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金

属不活性化剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。なお、カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類；3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロビルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0089】さらに、本発明の組成物には種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUGアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような各種無機あるいは有機拡散材、ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼素等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

【0090】発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させても良いし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。この様なフィラー含有樹脂部は発光前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、フィラーを含有させた樹脂を流し、発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後、リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム

全体をフィラー含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させフィラー含有樹脂部を形成させても良い。

【0091】本発明の硬化性組成物は、あらかじめ混合し反応させることによって硬化させることができる。

【0092】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形等の処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0093】反応させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0094】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300℃の温度が適用でき、100~250℃がより好ましく、150~200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0095】反応時間も種々設定できる。

【0096】反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

【0097】また窒素下で反応させることもできる。酸化による着色抑制の点から、減圧下あるいは窒素下での反応が好ましい。

【0098】成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧、加圧等により脱泡する処理等を適用することもできる。

【0099】本発明の発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

【0100】この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGaN、AlN等のバッファ層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGaNを容易に形成で

き、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイアを用いることが好ましい。

【0101】積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>N)が好ましい。このような材料には付活剤等を含んでいてもよい。

【0102】発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

【0103】発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

【0104】発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

【0105】発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

【0106】用いる発光素子は一種類で単色発光させても良いし、複数用いて単色或いは多色発光させても良い。

【0107】発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線或いは金線を用いることが好ましい。

【0108】本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、300μΩ-cm以下が好ましく、より好ましくは3μΩ-cm以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

【0109】本発明の発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の硬化性組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガ



ラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を本発明の硬化性組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の硬化性組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドイングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

【0110】封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の硬化性組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状あるいは高粘度液状の硬化性組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂等を挙げることができる。また、モールド型枠中に硬化性組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができる。発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により硬化性組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。さらに、単に液状または流動状態とした硬化性組成物を発光素子上に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性組成物を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた硬化性組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。さらには、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

【0111】被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は硬化性組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、硬化性組成物を硬化した後、後加工により形成してもよい。

【0112】本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができ、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

【0113】その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面

に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールドイングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールドイングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールドイング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減させるためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0114】本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、各種センサー、プリンター、コピー機等の光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【0115】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 1L四つ口フラスコに脱水トルエン290g、ベンゾチアゾール5.5mg ( $4.1 \times 10^{-5}$  mol)、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)15 $\mu$ L ( $2.1 \times 10^{-6}$  mol)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン240g (1.0mol、SiH基として4.0mol)500gを加えてオイルバス中で80℃に加熱、攪拌した。脱水したポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)5.6g(推定不飽和基含量0.1mol)の脱水トルエン(43g)に溶解し、約1時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で1時間、85℃で7時間反応させた。バス温70℃に下げ、揮発分を減圧留去した。無色透明でやや粘りような液体を得た。原料のポリブタジエンのGPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量/分子量分布はそれぞれ3200/1.4であり、得られた1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がポリブタジエンB-1000と反応したもの(部分反応物Aと称す)のGPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量/分子量分布はそれぞれ3200/1.4であり6100/1.8であった。<sup>1</sup>H-NMRで求めたSiH基の量は0.0098mol/gであった。

【0116】(作成例1)(A)成分としてポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)0.125

g、(B)成分および(C)成分として合成例1の部分反応物A 0.73 g、(D)成分として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル0.075 g、(E)成分としてジフェニルジメトキシシラン0.18 gおよびトリセチルアセトアセテートアルミニウム0.016 g (トルエン20%溶液として添加)を混合、攪拌し、ポリカーボネート板上に約20 μmの塗膜を作製し、120℃で1時間加熱した。硬化物は無色透明であった。得られた硬化物は硬質で表面タックを有しないものであった。室温まで冷却後、JISK5400 基準目テープ法に基づき付着性試験を行なった(2 mm角の基準目を25マス)。テープに付着して剥がれたマスはなかった。このことにより本発明の硬化性組成物が接着性に優れていることがわかった。

【0117】(比較作成例1) (A)成分としてポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)0.125 g、(B)成分および(C)成分として合成例1の部分反応物A 0.73 gを混合、攪拌し、ポリカーボネート板上に約20 μmの塗膜を作製し、120℃で1時間加熱した。硬化物は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400 基準目テープ法に基づき付着性試験を行なった(2 mm角の基準目を25マス)。全てのマスがテープに付着して剥がれた。

【0118】(合成例2) 200 mLの二口フラスコに、磁気攪拌子、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン50 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有)11.3 μL、トリアリルイソシアヌレート5.0 g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン37.04 gを加えて、90℃のオイルバス中で30分加温、攪拌した。さらに130℃のオイルバス中で2時間加熱還流させた。1-エチル-1-シクロヘキサノール176 mgを加えた。未反応の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの(部分反応物Bと称す)であることがわかった。

【0119】(作成例2) (A)成分としてトリアリルイソシアヌレート2.5 g、(B)成分および(C)成分として合成例2で合成した部分反応物B(合成例2で示したように部分反応物Bは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している)3.0 g、(D)成分として3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル0.24 g、(E)成分としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸0.31 gをカップ中で混合し、攪拌脱泡装置を用いて常圧下で脱泡した。このものを、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとして

はさみこんで作成したセルに流し、80℃/60分、100℃/60分、120℃/60分空气中で加熱を行い、さらに真空中で150℃/600分加熱を行い、目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。得られた硬化物は硬質で表面タックを有しないものであった。

【0120】(作成例3) (A)成分としてトリアリルイソシアヌレート2.5 g、(B)成分および(C)成分として合成例2で合成した部分反応物B(合成例2で示したように部分反応物Bは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している)3.0 g、(D)成分としてベルノックス社製ベルノックスME-540(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)0.34 g、(E)成分としてベルノックス社製ベルキュアHV-540(脂環式酸無水物とエポキシ樹脂硬化促進剤の混合物)0.21 gをカップ中で混合し、攪拌脱泡装置を用いて常圧下で脱泡した。このものを、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、80℃/60分、100℃/60分、120℃/60分空气中で加熱を行い、さらに真空中で150℃/600分加熱を行い、目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。得られた硬化物は硬質で表面タックを有しないものであった。

【0121】(比較作成例2) 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル2.4 g、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸3.1 gをカップ中で混合し、攪拌脱泡装置を用いて常圧下で脱泡した。このものを、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、160℃/900分加熱を行い、目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

【0122】(測定例) 作成例2、作成例3および比較作成例2で作成した硬化物をスガ試験機製のSX120型キセノンウェザーメーター(ブラックパネル温度63℃、照射2時間中降雨18分)にて100時間照射して硬化物が着色するかどうかを調べた。作成例2および作成例3で作成した硬化物はともに着色がみられず目視で無色透明の状態を保ったが、比較例2で作成した硬化物は目視で黄色に着色がみられた。本発明の発光ダイオードに用いる硬化性組成物は優れた耐光性を有している。

【0123】(実施例1) (A)成分としてトリアリルイソシアヌレート2.5 g、(B)成分および(C)成分として合成例2で合成した部分反応物B(合成例2で示したように部分反応物Bは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している)3.0 g、(D)成分として3,4-シクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキサンカルボキシレート0.24 g、(E)成分としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸0.31 gをカップ中で混合し、攪拌脱泡装置を用いて常圧下で脱泡した。このものを、2枚のガラス板に0.5 mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさ

みこんで作成したセルに流し、80℃/60分、100℃/60分、120℃/60分空気で加熱を行い、さらに真空中で150℃/600分加熱を行い、目視で均一かつ無色透明のシート状硬化物を得た。

【0124】上記のようにして作成したシート状硬化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャップに設けた光透過窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、SiとZnがドーブされたInGa<sub>n</sub>N活性層をn型とp型のAlGa<sub>n</sub>Nクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

【0125】（実施例2）（A）成分としてトリアリルイソシアヌレート2.5g、（B）成分および（C）成分として合成例2で合成した部分反応物B（合成例2で示したように部分反応物Bは本発明の（C）成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している）3.0g、（D）成分として3,4-シクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキサカルボキシレート0.24g、（E）成分としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸0.31gをカップ中で混合し、攪拌脱泡装置を用いて常圧下で脱泡し、硬化性組成物とした。

【0126】洗浄したサファイア基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga<sub>n</sub>N層、Siドーブのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa<sub>n</sub>N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga<sub>n</sub>N層、次に発光層を構成するバリア層となるGa<sub>n</sub>N層、井戸層を構成するInGa<sub>n</sub>N層、バリア層となるGa<sub>n</sub>N層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドーブされたp型クラッド層としてAlGa<sub>n</sub>N層、Mgがドーブされたp型コンタクト層であるGa<sub>n</sub>N層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子を形成させる。

【0127】表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電氣的導通を取る。

【0128】上記硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャストリングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャストリングケース内に挿入し100℃1時間の初期硬化を行う。キャストリングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120℃1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

（実施例3）実施例2に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0129】エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電氣的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

（実施例4）実施例2に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0130】インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電氣的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

（実施例5）実施例2に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0131】硬化性組成物を90℃30分加熱してBステージ化する。

【0132】エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電氣的導通を取る。上記Bステージ化した硬化性組成物を用いてトランスファー成形により

発光素子およびリード電極の一部を封止する。SMDタイプの発光ダイオードを作成することができる。

【0133】(実施例6) 実施例2と同様に順次積層された窒化物半導体において、RIE(反応性イオンエッチング)装置でp型窒化物半導体層側からエッチングを行い、負電極が形成されるn型コンタクト層の表面を露出させる。次に、最上層にあるp型コンタクト層上のほぼ全面にリフトオフ法によりNi/Auを膜厚60/200Åにて積層し、オーミック接触が良好で且つ優れた透過性を有する第一の正電極を形成する。また、前記透

光性第一の正電極上の一部にAuを膜厚1μm積層し、正極側ボンディング部となる第二の正電極を形成する。【0134】一方、エッチングにより露出されたn型コンタクト層の表面にそれぞれターゲットを変えてスパッタリングによりW/Al/W/Auを膜厚200Å/2000Å/2000Å/3000Åとなるよう積層し、不要なレジスト膜を除去させ負電極を形成し、LED素子とする。これにより、アニーリングを行わなくとも良好なオーミック接触を有する負電極が形成される。また、負電極はボンディング部となるが、上記構成により強い機械的強度を有するため、安定して駆動することが可能なLED素子が得られる。

【0135】次に、パターニングにより、各電極のボンディング部のみを露出させ素子表面全体に接してSiO<sub>2</sub>からなる絶縁性無機化合物層を連続的に形成し、LED素子とする。前記絶縁性無機化合物層は少なくとも短絡を防止できるように形成されていればよく、前記正電極と前記負電極の間の半導体層上面に設けられていればよい。このように絶縁性無機化合物層を設けることは、小型化された発光素子を信頼性高く実装するにあたり非常に重要である。絶縁性無機化合物層の材料は、少なくとも絶縁性であれば良く、例えばSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等からなる単層又は複数層を用いることができる。

【0136】また、本実施例では、前記絶縁性無機化合物層を発光素子の端面まで連続して設けている。これにより、基板の削られた端面及び露出面を高温高湿から保護することができ、厳しい環境条件下での長期間使用に際しても高い信頼性を維持することが可能な発光素子が得られる。また、サファイア基板や窒化ガリウムと直接接して設けられる絶縁性無機化合物層は、それぞれ接する部材と近い熱膨張係数を有することが好ましく、これにより更に信頼性を高めることができる。ちなみに、各材料の熱膨張係数は、サファイア基板が7.5~8.5×10<sup>-6</sup>/K、窒化ガリウムが3.2~5.6×10<sup>-6</sup>/K、二酸化珪素が0.3~0.5×10<sup>-6</sup>/K、窒化シリコンが2.5~3.0×10<sup>-6</sup>/Kである。

【0137】本実施例で使用する発光素子は、発光層で発光された光の多くは上下の層との境界面にて全反射さ

れ、発光端部から光密度高く発光する傾向にある。このような発光素子を直接樹脂にて被覆すると、これらに発光素子からの光や熱が集中するため、隣接する樹脂部が局部的に著しく劣化される。これが起因となり、発光ダイオードに色調変化や信頼性低下が生じると考えられる。そこで本実施例では、絶縁性無機化合物層を表面に有する発光素子を、前記絶縁性無機化合物層と比較的密着性が高い傾向にあり且つ耐光性及び耐熱性に優れた本発明の硬化性組成物にて直接被覆することにより、前記発光領域端部から発光される光を効率よく外部へ取り出し、界面における劣化を抑制し、信頼性の高い発光装置を提供する。

【0138】また、前記発光端部とは、発光層及びn型コンタクト層端部を示す。そこで、これらの端部に設けられる絶縁性無機化合物層は、n型コンタクト層としてよく用いられるGa<sub>0.5</sub>Nよりも屈折率が小さい無機物にて構成することが好ましい。これにより、硬化性組成物の劣化を抑制することができる。更に、前記絶縁性無機化合物を、例えば、発光素子の発光端部に直接接する第一の層としてSiO<sub>2</sub>を、該第一の層に接して該第一の層よりも屈折率の大きい第二の層としてTiO<sub>2</sub>を積層したTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>や、TiO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub>等の2層構造や、SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>のように絶縁膜と金属の積層によって形成した3層構造からなる光学多層膜を設けることにより、反射性を持たせることもできる。複数層の場合、膜厚は5000Å以上5μm以下が好ましく、1μm以上3μm以下がより好ましい。

【0139】また、無機化合物層を表面に有する発光素子を直接本発明の硬化性組成物にて被覆する場合、光屈折や熱膨張を考慮し、前記無機化合物層は珪素を含有するものが好ましい。珪素を含有する無機化合物層とは、前記無機化合物中に少なくとも珪素が含有されていれば特に限定されず、具体的には、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiON、及びSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等からなる無機化合物層が挙げられる。また、珪素を含有する無機化合物層を設けた無機化合物層を本発明の硬化性組成物にて直接被覆すると、他の無機化合物層を設けた場合と比較して信頼性が向上し、高温高湿等の環境条件下においても高い信頼性及び光学特性を維持することができる傾向にある。この理由は定かでないが、珪素を含有する無機化合物層が本発明の硬化性組成物と親和性が良く密着性の高い界面を形成し、水分や外気の侵入が抑制されているためだと考えられる。

【0140】上記のように形成されたLED素子を有するウエハをスクライブ可能な基板厚まで研磨工程によって削り、基板面が粘着シートに接触するように粘着シート上に載置し、スクライブ工程によってチップ状に分割する。分割されたLEDチップを実施例4と同様のパッケージ内部に同様の方法にて固定し、Au線によりワイヤーボンディングさせ電氣的に接続させ、本発明の硬化

性組成物（実施例2と同様にして作成した硬化性組成物）にて被覆しチップタイプ発光ダイオードを作製する。

【0141】本発明の硬化性組成物は、優れた耐熱性且つ強靱性を有している。本発明は、このような樹脂にて発光素子及びワイヤが被覆されることにより、実装時や点灯時の熱応力による樹脂及び発光素子におけるクラック発生やワイヤ断線を防止することができる。また、発光素子は点灯時に発熱を伴い、前記発光素子近傍は高温状態となる。本発明では、発光素子を直接被覆する樹脂として耐熱性に優れた本発明の硬化性組成物を用いるため、樹脂が劣化されることがなく長時間の使用に際しても高い信頼性を維持することができる。また本発明の発光ダイオードは、Pbを有していない、高融点値を有する導電部材にて実装しても、色度変動や信頼性低下を生じないため、環境に優しい表示装置を実現することができる。

【0142】また、本発明の硬化性組成物は、熱応力における柔軟性を有する硬化物である。従来、熱応力に柔軟性を有する樹脂として、ゴム状弾性樹脂、ゲル樹脂等が知られているが、これらの樹脂は架橋密度が低い又は架橋構造を有さないもので機械的強度が弱く、またタック性を有するため異物が付着しやすい等の問題点を有しており、最表面部となる発光面として形成するには不向きであった。これに対し本発明の硬化性組成物は、異物を付着したり実装用器具にて損傷を受ける恐れがない。このように本発明は、本発明の硬化性組成物を用いることにより、発光素子及びワイヤ部分の被覆部材と発光装置の表面部となる発光面の部材を一体成形することができ、量産性及び作業性に優れた発光ダイオードを得ることができる。また、太陽光に対しても優れた耐光性を有するため、屋外用表示基板に実装されても発光面は変色されず良好な信頼性を維持することができる。

【0143】また、上述したゴム状弾性樹脂、ゲル樹脂等は、比較的接着性機能が弱く、厳しい使用環境下では隣接する他の部材と剥離する傾向にある。樹脂部材と隣接する部材との界面に剥離が生じると、色調のズレや信頼性低下が生じる。特に樹脂から成る封止部材の周囲に側壁を有するチップタイプ発光ダイオードにおいて、前記封止部材と前記側壁との界面に剥離が生じると、剥離部分から水分が侵入し信頼性が著しく劣化したり、剥離により生じる空洞部が発光素子からの光や熱の伝達を阻害する。これに対して本発明では、発光素子の周囲に設けられた絶縁性無機化合物層と良好な接着性を有すると共に、エポキシ樹脂組成物である（D）成分および

（E）成分を必須成分として含有している硬化性組成物を封止部材として用いているため、前記封止部材は、発光素子の絶縁性無機化合物層や電極面、リード電極、およびパッケージ内面と、隣接する全ての構成部材と高い接着性を有して設けられる。これにより、各部材間の界

面において劣化が生じることなく、厳しい使用環境下においても優れた光学特性及び信頼性を維持することが可能な発光ダイオードを得ることができる。

【0144】また、従来のエポキシ樹脂組成物にて近紫外域から可視光の短波長側で高出力に発光するLEDチップを被覆すると、その界面近傍からLEDチップ自体が発する光や熱により急激に樹脂が劣化していた。特に、炭素-炭素間の二重結合を有する芳香族エポキシ樹脂を透光性樹脂に利用した発光ダイオードでは、一旦LEDチップからの光や熱エネルギーにより二重結合が切れ酸化されると、それによる黄変着色を起こす。黄変着色は単に樹脂を着色させるだけでなく、550nm以下の可視光、特に青色に対して補色関係或いは補色に近い。そのため、LEDチップからの光が吸収され易く、劣化が促進されと考えられる。また、近紫外域から可視光の短波長を5mW以上の高出力が発光可能な多重量子井戸構造などの窒化物半導体を利用した場合、顕著に現れ易い傾向にある。

【0145】そこで、本発明の硬化性組成物では、必須成分として用いられる上記（D）成分として、透光性樹脂の特性を持ちつつ劣化の原因となる炭素-炭素間の二重結合を有しない非芳香族系エポキシ樹脂を主体とするものを選択することが好ましい。これにより、LEDチップを封止したことにより生ずるLEDチップからの劣化を防止し経時劣化を生ずることなく信頼性の高い発光ダイオードとすることができる。上記（D）成分は、高い耐光性、絶縁性、及び透光性を満たすため、着色原因となる芳香族成分、特にフェノール誘導体エポキシ樹脂を全く含有しないものが最も好ましい。また、非芳香族系エポキシ樹脂が（D）成分中のエポキシ成分として、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上を占める。上記（D）成分としては、無機塩素含有量を1ppm以下、有機塩素含有量を5ppm以下とすることができるエポキシ樹脂が好ましい。特に蒸留精製され塩素成分を全く含有しないものがより好ましい。また、上記（E）成分として好適に含有される酸無水物は、耐光性を必要とするため非芳香族系かつ炭素-炭素二重結合を化学的に有しない多塩基酸カルボン酸無水物の一種又は二種以上が好ましい。具体的にはヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物などが挙げられる。特に、（E）成分として硬化反応性と耐湿性のバランスの良いメチルヘキサヒドロ無水フタル酸をエポキシ樹脂（D）100重量部に対し50から150重量部配合したものが好ましく、80から130重量部配合したものがより好ましい。

【0146】本発明では、各構成部材に無機蛍光物質や有機蛍光物質等、種々の蛍光物質を含有させることが出来る。このような蛍光物質の一例として、無機蛍光体で

ある希土類元素を含有する蛍光体がある。希土類元素含有蛍光体として、具体的には、Y、Lu、Sc、La、Gd及びSmの群から選択される少なくとも1つの元素と、Al、Ga及びInの群から選択される少なくとも1つの元素とを有するざくろ石型蛍光体が挙げられる。特に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体が好ましく、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Ni、Ti、Eu及びPr等を含有させることも可能である。また、本発明の硬化性組成物に、前記発光素子の光の一部を吸収し他の波長の光を発光することが可能で且つ表面に前記硬化性組成物と共通な無機元素を含有する物質をコーティングされた無機蛍光物質を添加すると、これらの界面は化学結合等により良好な接着性を有する傾向にある。また、前記蛍光物質は上記構成とすることにより前記硬化性組成物中にて良好に分散した状態で固着される。これにより、前記無機蛍光物質の光吸収率及び光取り出し効率が向上され高輝度で均一に発光することが可能な色変換型発光ダイオードが得られる。

【0147】(実施例7) 実施例4と同様の方法にて、パッケージ内に発光素子載置しワイヤにて電気的接続を取る。ここでパッケージの開口部を除く表面にレジスト膜を形成する。このようにLEDチップが載置されたパッケージを純水が入った容器内に配置させる。

【0148】他方、粒子状蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させる。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アルミニウムを混合して坩堝に詰め、還元雰囲気中および還元雰囲気中にて1400°Cの温度で3時間焼成して焼成品を得る。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ce蛍光体を形成する。こうして得られた蛍光物質をSiO<sub>2</sub>ゾル中に分散させてなる混合溶液を形成する。

【0149】次に、酢酸でpHを5.0に調整した後、直ちにパッケージが配置された容器中に前記混合溶液を一挙に注入する。静置後(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・Al\*

\*。O<sub>1.2</sub>:Ce蛍光体はパッケージの開口部及び発光素子上に沈降する。容器内の廃液を除去しLEDチップ上に粒子状蛍光体が堆積したパッケージを120°Cで乾燥させる。

【0150】次に、容器から発光ダイオードを取り出して発光ダイオードの非発光部に付着した粒子状蛍光体をレジストマスクごと除去する。こうして得られた発光ダイオードは、LEDチップ上とパッケージ底面との膜厚が共に約40μmと略等しい無機化合物層を有する。さらに、LEDチップや粒子状蛍光体を外部応力、太陽光、水分及び塵埃などから保護する目的で、無機化合物層が形成されたパッケージ内にモールド部材として透光性である本発明の硬化性組成物(実施例2と同様に作成した硬化性組成物)を充填し、150°Cにて5時間硬化させる。

【0151】こうして得られた発光ダイオードは、耐久性に優れた部材にて構成されているため、厳しい環境下での使用や長時間の使用に際しても色ズレや色むらが生じることなく、優れた信頼性を有している。

【0152】(実施例8) ダイボンド樹脂として本発明の硬化性組成物を利用する以外は、実施例2と同様にして発光ダイオードを形成する。このように構成することにより、発光素子の周囲の部材を全て耐熱性及び耐光性に優れた硬化性組成物とすることができ、更に信頼性の高い発光ダイオードが得られる。また本発明の硬化性組成物は、絶縁性無機物及び導電性無機物のいずれとも接着性が高いため、ダイボンド性を高めると共に発光素子の底面側から発光される光の取り出し効率を高めることができる。

【0153】

【発明の効果】本発明の発光ダイオードに用いる硬化性組成物は接着性が高く、耐光耐久性が高く、かつ、硬質であり表面タック性を有さず、発光ダイオードの発光素子の被覆材として優れた特性を有しているため、本発明の発光ダイオードは高い耐久性を有し、かつ、実装する際に発光面に異物が付着したり実装用器具により発光面が損傷を受けるという問題が生じない。

フロントページの続き

- (72)発明者 津村 学  
大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23浩然寮A  
101  
(72)発明者 坂本 晴美  
大阪府摂津市鳥飼和道1丁目8-28サニー  
コート401号室  
(72)発明者 藤田 雅幸  
大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-32-102

- (72)発明者 蔵本 雅史  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内  
(72)発明者 三木 倫英  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CD02X CD05X CD08X CD13X  
CD14X CD17X CP04W DK009  
EB066 EC037 EC046 ED056  
EE036 EF009 EH107 EJ018  
EJ026 EN039 EN049 EN099  
EN109 EV216 EV226 EV229  
FD146 FD149 FD200 FD207  
GH00 GQ00  
4M109 EB04 EC09 EC15 GA01  
5F041 AA31 AA44 CA34 CA35 CA36  
CA37 CA38 CA40 CA46 DA44  
DA46 DA76 DB01 DB06 DB09